Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران
سال سی و دوم، شمارهٔ سوم، پاییز ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۵۹۳ تا ۶۰۶

ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ آلاییده با عناصر خاکی نادر و کاربرد آن‌ها در سلول‌-های خورشیدی رنگدانه‌ای به عنوان ماده مبدل بسامد های پایین

نفیسه شیروانی[۱]، زهره چمن زاده[۲*]، مصطفی زاهدی فر[۱و۳]

۱- پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران
۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۲، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۱/۲۵)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات خالص $La_2(WO_4)_3$ و آلاییده با یون‌های Dy^{3+} و Gd^{3+}، به عنوان آلاینده‌های جدید، به روش گرمابی با موفقیت ساخته شدند و اثر دمای بازپخت، نوع آلاینده و غلظت آن بر ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها بررسی شد. آنها برای نخستین بار به عنوان ماده مبدل بسامدهای پایین در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شدند. نمونه‌ها با پراش‌سنج پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی مجهز به سنجش‌گر پراکندگی انرژی پرتو X، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنج فرابنفش-مرئی و طیف سنجی نورتابی مشخصه‌یابی شدند. نتایج پراش پرتو X نشان داد که نانوذرات بس‌بلور بوده و دارای ساختار تک میل هستند. بررسی‌های نوری نشان داد که این نانوذرات می‌توانند نور فرابنفش را جذب و نور مرئی را در گستره‌ی طول موج‌های nm ۳۶۰ تا nm ۵۰۰ گسیل کنند. حضور یک لایه نازک از نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy بر سلول خورشیدی رنگدانه‌ای موجب افزایش ۱۰٫۶ درصدی بازده گردید.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات؛ تنگستات لانتانیوم؛ روش گرمابی؛ ویژگی‌های نوری؛ مبدل بسامدهای پایین، سلول خورشیدی رنگدانه‌ای.*

مقدمه

در سال‌های اخیر، با افزایش گرمایش جهانی و گازهای گلخانه‌ای تلاش‌های قابل توجهی برای گسترش منابع انرژی تجدیدپذیر، پاک و کم هزینه انجام شده است [۱-۳]. نور خورشید یک منبع انرژی رایگان، پاک و نامحدود است که می‌تواند توسط سامانه‌های فوتوولتایی به انرژی الکتریسته تبدیل شود [۴-۶]. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای یکی از فناوری‌های نویدبخش نسل سوم فوتوولتایی هستند [۷-۹]، که به علت بازدهی بالا، ساخت ساده و کم هزینه به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰-۱۳]. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای رایج از یک لایه نیمرسانا با گاف انرژی پهن به عنوان فوتوآند، مولکول‌های رنگدانه به عنوان حساس کننده، الکترود شمارنده و یک الکترولیت مایع تشکیل شده‌اند [۱۴-۱۶]. از آنجا که طول عمر مفید یک سلول خورشیدی در تعیین هزینه‌های انرژی تولید شده به اندازه بازده تبدیل آن مهم است، به منظور استفاده عملی از آن‌ها، پایداری شیمیایی اهمیت حیاتی دارد. پایداری شیمیایی به بازگشت ناپذیر بودن فرایند الکتروشیمیایی و تخریب گرمایی اجزای رنگدانه، الکترولیت و حامل‌های بار تولید شده توسط فوتون‌های با انرژی بالا چون تابش فرابنفش مربوط است که سبب کاهش نیم عمر و بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای می‌شود [۱۷، ۱۸]. یک راه موثر برای کاهش هدررفت انرژی، اصلاح طیف انرژی خورشیدی از طریق پدیده نورتابی به گستره‌ی طول موجی است که در آن سلول خورشیدی احتمال جذب بالاتری دارد [۱۹-۲۱]. این

*نویسنده مسئول: ۰۹۳۷۲۰۰۵۶۲۸، پست الکترونیکی: z.chamanzadeh@du.ac.ir

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

اصلاح می‌تواند از طریق تبدیل فوتون‌های با انرژی بالا به انرژی‌های پایین‌تر (Down Conversion: DC) و یا تبدیل فوتون‌های با انرژی کم به انرژی‌های بالاتر (Up Conversion: UP) انجام شود [۲۲]. از این رو، با استفاده از یک ماده نورتاب DC (مبدل بسامدهای پایین) می‌توان مانع از ورود پرتو فرابنفش به سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شد و پایداری آن را افزایش داد. افزون بر این، تابش فرابنفش جذب شده توسط این ماده می تواند به نور مرئی تبدیل شده و باز توسط رنگدانه جذب شود [۲۳، ۲۴].

در دهه‌های گذشته، نانومواد به دلیل ویژگی های بی‌چون و امکان کاربرد در کاتالیزورها و دستگاه‌های اپتوالکترونیکی به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۵-۲۷]. نانوبلورهای نورتاب آلاییده با عناصر خاکی نادر، به علت استفاده گسترده در زمینه-های مختلف چون فسفرها [۲۸]، کاربردهای بیوپزشکی [۲۹]، مواد میزبان لیزرها ، فرو الکتریک‌ها [۳۰] و لایه مبدل بسامد به منظور اصلاح طیف خورشیدی در سلول‌های خورشیدی [۱۹] توجه دانشمندان را بسیار به خود جلب کرده‌اند.

به تازگی، تنگستات‌های فلزی خاکی نادر $A_2(WO_4)_3$ (A= La, Yb, Sm, Dy, Gd, Tm) به علت ویژگی‌های الکتریکی و نوری بی‌مانند خود، به عنوان انتخابی مناسب برای کابردهای مختلف چون حسگرهای گازی، نورتابی، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، ابرخازن‌ها و حسگرهای الکتروشیمیایی در نظر گرفته شده‌اند [۳۱-۳۳]. به طور کلی، تنگستات‌های خاکی نادر را می‌توان به انواع مختلفی چون $A_2W_3O_{12}$، A_2WO_6، A_6WO_{12}، $A_2W_2O_9$، $A_{10}W_{22}O_{18}$ تقسیم کرد [۳۴]. روش‌های مختلفی برای ساخت تنگستات‌های فلزی خاکی نادر شامل فرایند سل_ژل، واکنش حالت جامد و فرایند گرمابی و غیره وجود دارد [۳۵-۳۸]. تنگستات لانتانیوم، $La_2(WO_4)_3$، از مهم‌ترین اعضای خانواده تنگستات‌های خاکی نادر بوده و در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. نانوذرات تنگستات لانتانیوم یک ساختار تک میل با گروه فضایی C2/c دارد و یک بلور دو محوری است [۳۹-۴۱]. پژوهش های پیشین، نانوذرات تنگستات لانتانیوم به همراه آلاینده هایی چون Tb، Cr، Er و Yb با روش‌های مختلفی از جمله رسوب شیمیایی، هم‌رسوبی به کمک ریزموج ساخته و بررسی شده‌اند [۴۲-۴۴]. به هر حال، تا جائیکه می‌دانیم، پژوهشی در مورد ساخت نانوبلورهای تنگستات لانتانیوم آلاییده با یون‌های Dy و Gd و کاربرد آن‌ها به عنوان ماده مبدل بسامد در سلول خورشیدی انجام نشده است.

در این پژوهش، نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ به روش گرمابی ساخته شده و اثر عوامل مختلف از جمله بازپخت، آلایش با عناصر خاکی نادر Dy و Gd و تغییر غلظت آلاینده بر ویژگی-های ساختاری و نوری آنها بررسی شد. سرانجام، نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy به عنوان ماده مبدل بسامد در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شده و موجب افزایش کارایی سلول خورشیدی گردیدند.

روش آزمایش

در این پژوهش، همه مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا، بدون نیاز به خالص‌سازی استفاده شدند. برای ساخت نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ از روش گرمابی استفاده شد. در یک روش کلی، نخست ۰/۲۵ gr از تنگستات سدیم در ۱۰ ml آب یون زدایی شده حل شد. سپس، ۰/۱۵ gr هیدرات استات لانتانیوم در ml ۱۰ آب یون زدایی شده حل و با چرخش، قطره به قطره به محلول پیشین اضافه شد. پس از چرخش محلول پایانی به مدت ۳۰ دقیقه، بشر دربردارنده واکنشگرها درون اتوکلاو قرار گرفت. اتوکلاو در دمای ۱۸۰ ^oC به مدت ۴ ساعت درون آون قرار داده شد و سپس در دمای اتاق به طور طبیعی سرد شد. سرانجام، رسوب سفید رنگ تولید شده با دستگاه فرامرکز گریزی (سانتریفیوژ) جداسازی و برای حذف ناخالصی‌ها، چند بار با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و در دمای ۶۰ ^oC خشک گردید

به منظور ساخت نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ آلاییده-$La_{2-x}(WO_4)_3$: Dy_x (x= ۰/۰۱ ،۰/۰۳ ،۰/۰۵) و $La_{2-x}(WO_4)_3$: Gd_x (x= ۰/۰۲ ،۰/۰۵ ،۰/۰۷ ،۰/۰۹ ،۰/۱۱)، به ترتیب هیدرات نیترات دیسپرسیوم و هیدرات نیترات گادولونیوم به محلول‌های واکنش اضافه شدند.

در پایان، به منظور دستیابی به ساختار بلوری، فراورده ها در دماهای مختلف ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت بازپخت شدند.

سرانجام، اثر لایه نازکی از نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy بر کارایی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به دو روش بررسی گردید. برای ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای از روش مرسوم الکتروفورز استفاده شد [۴۵]. در روش نخست، نانوذرات به عنوان ناخالصی به محلول الکتروفورز با درصدهای مولی مختلف

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

اضافه شده و در لایه‌های اولیه الکترود کار سلول قرار گرفت. در روش دوم، یک لایه نازک و یکنواخت از نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy با غلظت‌های ۰/۱ M و ۰/۳ M در حلال اتانول، با روش لایه‌نشانی چرخشی بر سطح خارجی سلول خورشیدی لایه‌نشانی شد.

روش‌های مشخصه‌یابی

برای تعیین ساختار بلوری از پراش‌سنج پرتو X (XRD) فیلیپس مدل X,pert (pw1730) استفاده شد. برای بررسی ریختار سطح و تجزیه عنصری نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM) مجهز به سنجش‌گر پراکندگی انرژی پرتو X (ED X)ط مدل MIRA3 TESCAN و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) زایس مدل EM10C بکار گرفته شدند. به منظور بررسی ویژگی‌های نوری از طیف-سنج فرابنفش-مرئی (UV Vis) مدل Shimadzu و طیف-سنج نورتابی (PL) مدل Perkin Elmer استفاده شد. مشخصه‌یابی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی با شبیه‌ساز خورشیدی (Luzchem) و پتانسیواستات (IVIUM) در روشنایی ۱/۵ AM (۱۰۰ $mWcm^{-2}$) انجام شد.

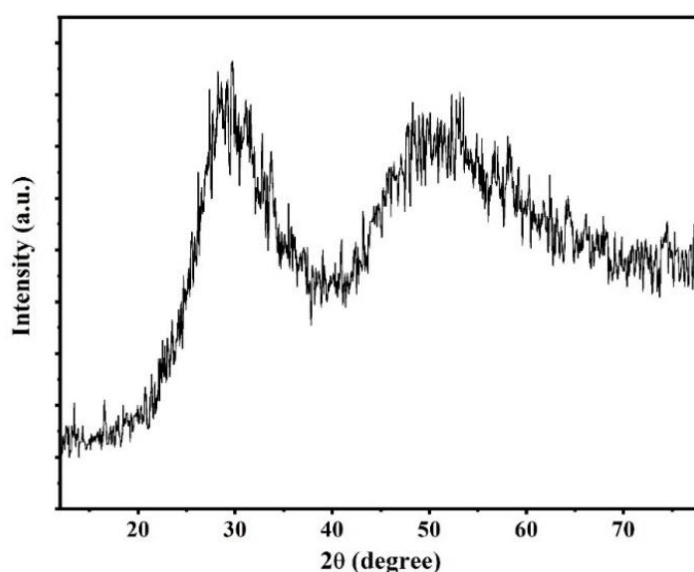
نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری

شکل ۱ الگوی XRD نمونه بازپخت نشده را نشان می‌دهد. این الگوی XRD بیانگر ساختاری بی‌شکل برای نمونه است و با هیچ کارتی برای ساخت $La_2(WO_4)_3$ همخوانی ندارد. به منظور دستیابی به ساختار بلوری، نمونه‌ها در دماهای مختلف بازپخت شدند و اثر آن با الگوی XRD بررسی گردید. شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C را نشان می‌دهد. این الگوهای XRD نشان می‌دهند که نمونه‌ها بس‌بلوری هستند و قله‌های اصلی آن‌ها در زوایای (2θ) ۲۷/۱۸، ۲۸/۶۰، ۳۰/۱۶ و °۴۵/۷۰ قرار دارند که به ترتیب مربوط به پراش از صفحه‌های بلوری (۲۲۱-)، (۰۲۳)، (۰۴۰) و (۲۴۴-) هستند. این الگوها بیانگر ساختار بلوری تک میل $La_2(WO_4)_3$ با گروه فضایی C2/c و ثابت‌های شبکه‌ی a = ۷/۸۷ Å، b = ۱۱/۸۴ Å، c = ۱۱/۶۵ Å هستند که با کارت شماره ۲۰۶۸-۰۸۲-۰۱ همخوانی دارد. براساس این الگو، نانوذرات ساخته شده بلورینگی خوبی دارند و هیچ ناخالصی در نمونه وجود ندارد. چنانکه دیده می‌شود، با افزایش دمای باز پخت به ۹۰۰ °C، شدت قله‌های XRD افزایش یافته که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری نانوذرات است [۴۶]. اندازه نانوبلورک‌ها با رابطه شرربرآورد شد [۴۷]:

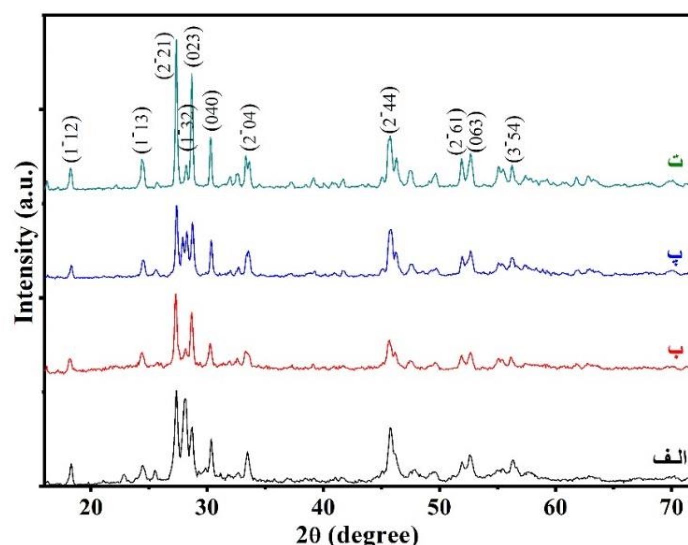
$$D=K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

که در آن D اندازه نانو بلورک، K ضریب شکل بلور، λ طول موج لامپ تولید کننده پرتوایکس، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش می‌باشد. با استفاده از این معادله متوسط اندازه نانوبلورک‌ها حدود ۳۶-۳۰ نانومتر بدست آمد.



شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌ی $La_2(WO_4)_3$ بازپخت نشده.

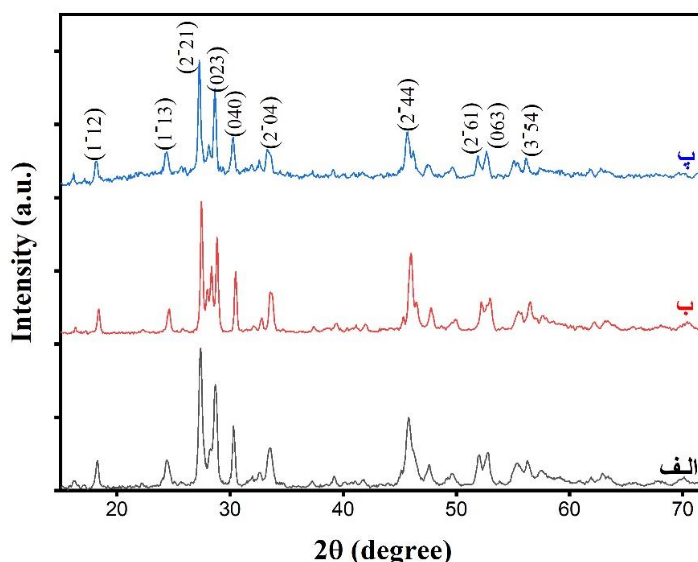
[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]



شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ بازپخت شده در دماهای: الف) ۵۰۰، ب) ۶۰۰، پ) ۷۰۰ و ت) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد.

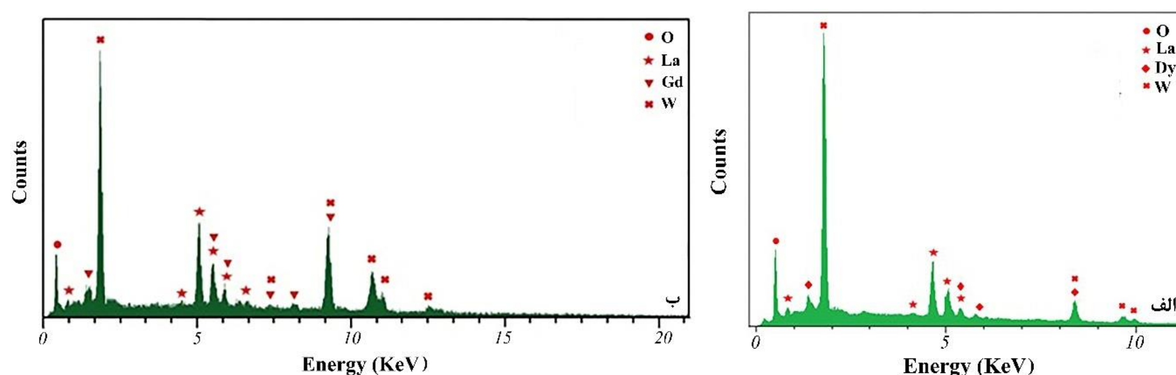
الگوهای XRD نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy و $La_2(WO_4)_3$: Gd در شکل ۳ نشان داده شده است. این الگوهای XRD با شماره کارت ۰۸۲-۰۱-۲۰۶۸ که بیانگر ساختار تک میل است، مطابقت دارند. چنانچه دیده می‌شود، نمونه‌ها از بلورینگی خوبی برخوردارند و با استفاده از رابطه شرر اندازه متوسط نانوبلورک‌ها ۲۸ و ۳۷ نانومتر بدست آمد. بنابراین حضور یون‌های Dy و Gd در نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ تاثیر قابل توجهی در الگوی XRD نداشته است. به هر حال، حضور یون-های آلاینده در نمونه‌ها، سبب افزایش شدت قله‌های XRD شده است، که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری نانوذرات می-باشد.

به علت مقادیر بسیار کم یون‌های Dy و Gd در نانوذرات $La_2(WO_4)_3$، در الگوی XRD هیچ قله‌ای مربوط به حضور ناخالصی‌ها دیده نمی‌شود. بنابراین، به منظور تایید حضور آن‌ها در نمونه‌ها، بررسی‌های EDS انجام شد. شکل ۴ (الف و ب)، طیف EDS نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ آلاییده با یون‌های Dy^{3+} و Gd^{3+} را نشان می‌دهد که حضور یون‌های آلاینده را در نمونه‌ها تایید می‌کند. نسبت‌های اتمی عناصر La، W، O و Dy در شکل ۴ الف و عناصر La، W، O و Gd در شکل ۴ ب به ترتیب، ۱۱٫۱۱، ۱۵٫۰۳، ۷۳٫۲۱ و ۰٫۶۵ درصد و ۱۰٫۷۵، ۱۴٫۱۶، ۷۳٫۴۷ و ۱٫۶۲ درصد است.



شکل ۳ الگوی XRD نانوذرات: الف) $La_2(WO_4)_3$: Dy، ب) $La_2(WO_4)_3$: Gd، پ) $La_2(WO_4)_3$.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]



شکل ۴ طیف EDS نانوذرات: الف) $La_2(WO_4)_3$: Dy، ب) $La_2(WO_4)_3$: Gd.

تصاویر FE-SEM نانوذرات $La_2(WO_4)_3$، $La_2(WO_4)_3$: Dy و $La_2(WO_4)_3$: Gd در شکل ۵ نشان داده شده است. مطالعه این تصاویر نشان می‌دهدکه ریختار نمونه‌ها تقریبا یکسان و میله‌ای شکل و چسبیده به هم هستند. به هر حال، حضور یون‌های آلاینده سبب تغییر در اندازه ذرات شده است. یون‌های Dy سبب کوچکتر شدن اندازه ذرات و کلوخگی کمتر ذرات شده است، که این می‌تواند به علت کوچکتر بودن شعاع یونی Dy در مقایسه با یون‌های La باشد. چنانچه مشاهده می‌شود، یون‌های Gd سبب کلوخگی بیشتر ذرات شده است. شکل ۶، تصویر TEM نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy را نشان می‌دهد که میله‌ای شکل بودن نانوذرات با طول تقریبی ۱۰۰ نانومتر و قطر تقریبی ۴۰-۵۰ نانومتر را تایید می‌کند.

ویژگی‌های نوری

از آنجا که هدف ما در این مقاله، شناسایی نانوذراتی است که بتوانند نور فرابنفش را جذب کنند، بدین منظور به بررسی طیف جذبی نانوبلورهای $La_2(WO_4)_3$ می‌پردازیم. شکل ۷ الف طیف جذبی نمونه خالص را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ طیف جذب گسترده‌ای در ناحیه فرابنفش دارد و بیشینه‌ی جذب در طول موج ۲۶۴ نانومتر قرار می‌گیرد که به گذار انتقال بار در $(WO_4)^{2-}$ مربوط می‌شود [۴۸، ۴۹]. هم چنین این طیف نشان می‌دهد که این نمونه در ناحیه مرئی جذب بسیار کمی دارد و هیچ قله‌ای مبنی بر جذب قوی در ناحیه مرئی مشاهده نمی‌شود. بنابراین، این ماده می‌تواند کزینه مناسبی به عنوان فیلتر نور فرابنفش باشد. از آنجا که جذب نور به شبکه میزبان مربوط می‌شود، این بررسی فقط برای نمونه خالص انجام شد [۵۰].

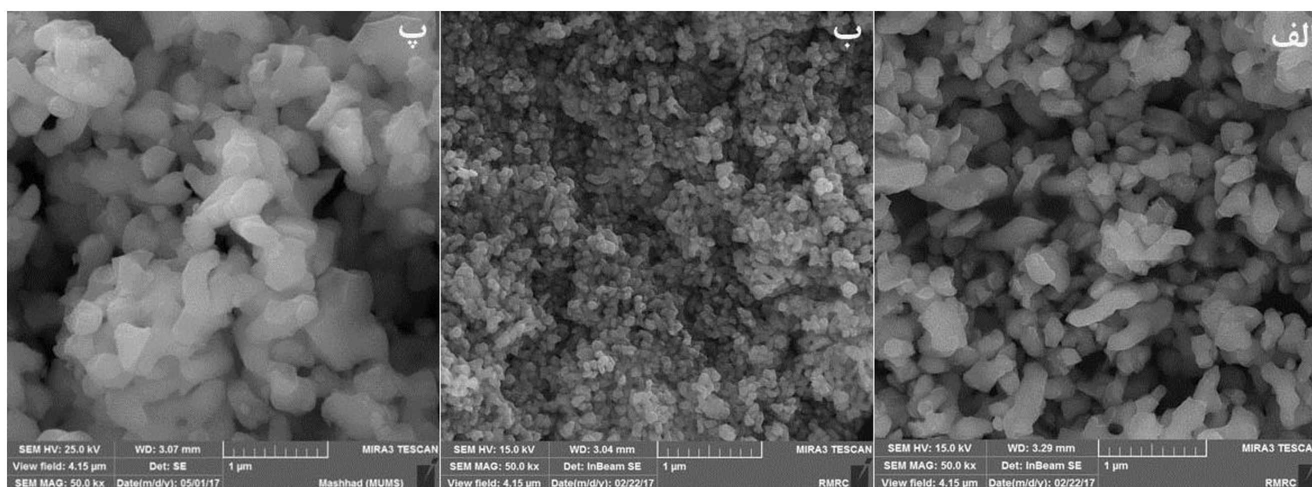
گاف نواری نوری نانوذرات بر اساس طیف جذب UV-Vis آن‌ها تعیین می‌شود. مقدار گاف نواری مستقیم نمونه با استفاده از رابطه تاوک:

$$\alpha h\nu = \beta(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (۲)$$

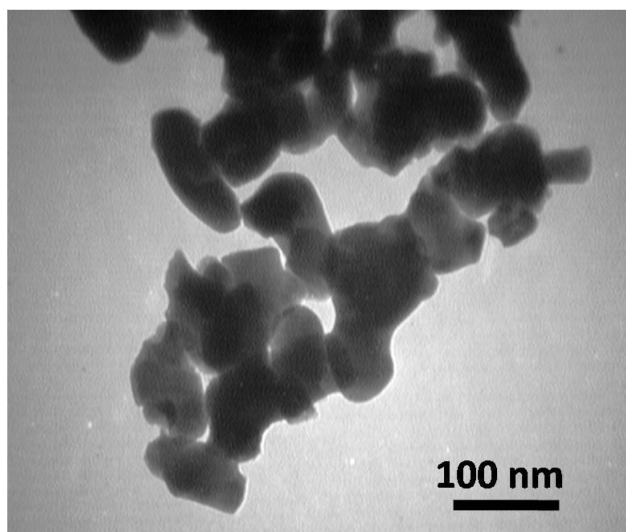
و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ و محاسبه شیب نمودار بدست آمد [۵۱]. شکل ۷ ب نشان می‌دهد که مقدار گاف نواری برای نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ برابر با ۲٫۷۵ eV است.

طیف‌سنجی نورتابی به منظور مشخصه‌یابی ویژگی‌های نوری اهمیت دارد. طیف PL یک ماده توانایی آن ماده را فوتون‌های گسیل شده نشان می‌دهد و به منظور بررسی فرایند DC استفاده می‌شود. تنگستات‌ها به عنوان مواد نورتاب خود فعال در نظر گرفته می‌شوند که در آن گروه شبکه‌ی $(WO_4)^{2-}$ به عنوان مرکز نورتابی عمل می‌کند [۵۲، ۵۳]. شکل ۸ طیف PL نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه، تحریک شده با انرژی برانگیختگی با طول موج ۲۶۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، طیف نشر این نمونه‌ها در ناحیه‌ی گسترده‌ای بین طول موج‌های ۳۶۰ تا ۴۹۰ نانومتر قرار گرفته است و بیشینه نشر آن‌ها در طول موج‌های مرئی ۴۱۸ و ۴۸۰ نانومتر است. این ویژگی گستردگی طیف نشری به دلیل انتقال بار اکسیژن به تنگستن در گروه $(WO_4)^{2-}$ است. ملاحظه می‌شود که تغییر در دمای بازپخت سبب تغییر در شدت تابشی گسیلی می‌شود و بهینه شدت تابش گسیلی در دمای بازپخت ۶۰۰ درجه می‌باشد، که به علت کوچک‌تر بودن اندازه بلورک‌ها و کم شدن نقایص بلوری در این دماست.

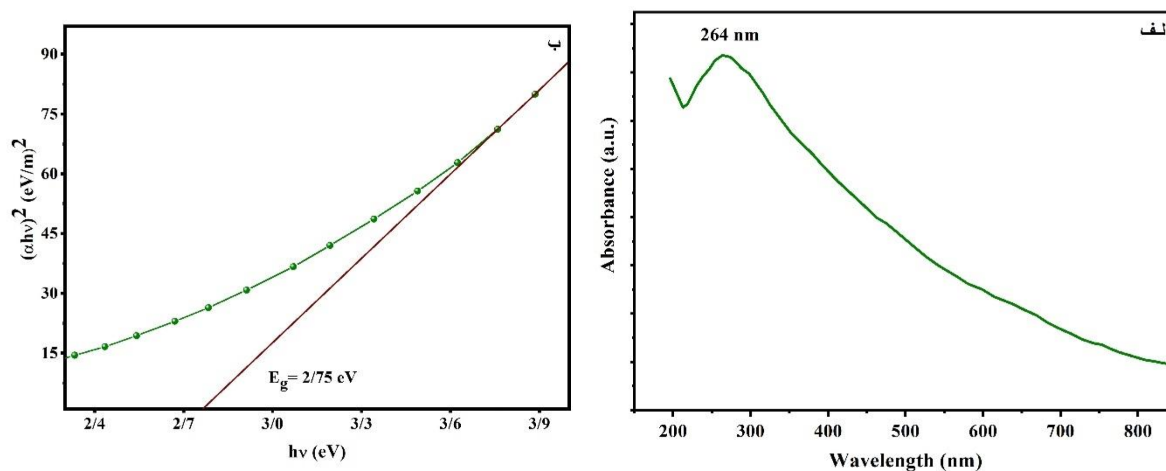
[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]



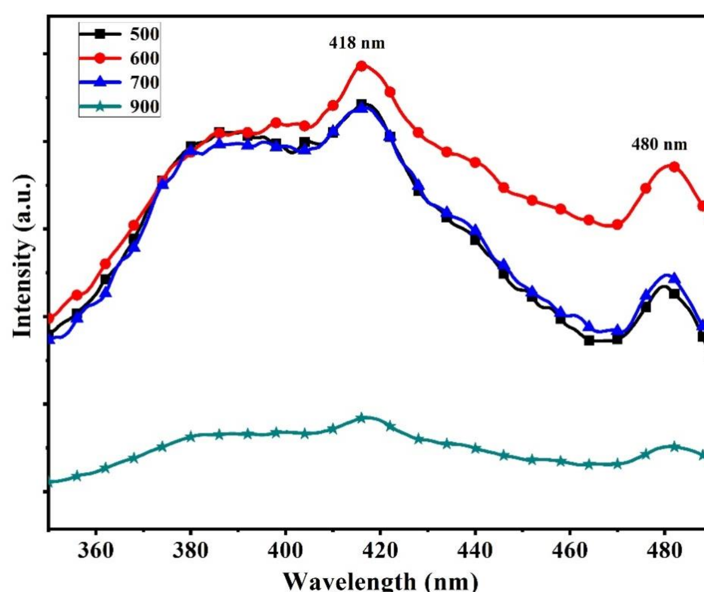
شکل ۵ تصاویر FE-SEM نانوذرات: الف) $La_2(WO_4)_3$، ب) $La_2(WO_4)_3$: Dy، پ) $La_2(WO_4)_3$: Gd.



شکل ۶ تصویر TEM نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy.



شکل ۷ الف) طیف جذبی نانوذرات $La_2(WO_4)_3$، ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$.



شکل ۸ طیف نورتابی نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ بازپخت شده در دماهای مختلف.

اثر حضور و تغییر غلظت یون‌های لانتانید Dy و Gd بر طیف نورتابی نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ بررسی شد. طیف PL نانوذرات $La_{2-x}(WO_4)_3$: Dy_x (۰/۰۵، ۰/۰۳، ۰/۰۱، ۰ = x)، تحریک شده با طول موج ۲۶۰ نانومتر در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در حضور یون‌های Dy محل بیشینه‌ی نشر تغییر محسوسی ندارد و فقط بیشینه-ی نشر دوم اندکی به طول موج ۴۷۵ نانومتر جابجا می‌شود، که این به علت خود فعال بودن تنگستات‌ها می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که حضور یون‌های Dy بر شدت طیف PL تاثیر می-گذارد و سبب افزایش شدت نشر در محدوده‌ی طول موج‌های ۴۶۰-۵۰۰ نانومتر می‌شود و که این به علت افزایش گذارهای انتقال بار در ترازهای انرژی یون‌های Dy می‌باشد. بیشترین شدت نشر در این ناحیه در غلظت ۰/۰۳ mmol اتفاق می‌افتد. شکل ۱۰ طیف نورتابی نانوذرات $La_{2-x}(WO_4)_3$: Gd_x (۰/۱۱، ۰/۰۹، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۲، ۰ = x)، تحریک شده با طول موج ۲۶۰ نانومتر را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که مکان قله-های گسیلی نسبت به نمونه خالص جابجا نشده است و وجود یون‌های Gd فقط سبب تغییر شدت نشر شده است و بهترین شدت نشر در غلظت ۰/۰۹ mmol اتفاق می افتد.

به هر حال، در مقادیر بسیار کم یون‌های آلاینده شدت نشر قابل توجه نیست، زیرا جانشینی یون‌های مهمان در شبکه میزبان به خوبی اتفاق نمی‌افتد. از سوی دیگر، در مقادیر زیاد آلاینده مجددا شدت نشر کاهش می‌یابد که این نیز به علت پر شدن مکان‌های نشر (quenching sites) می‌باشد [۴۶]. بنابراین، در یک غلظت خاص از هر آلاینده بهینه شدت نشر ایجاد خواهد شد.

کارائی فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای

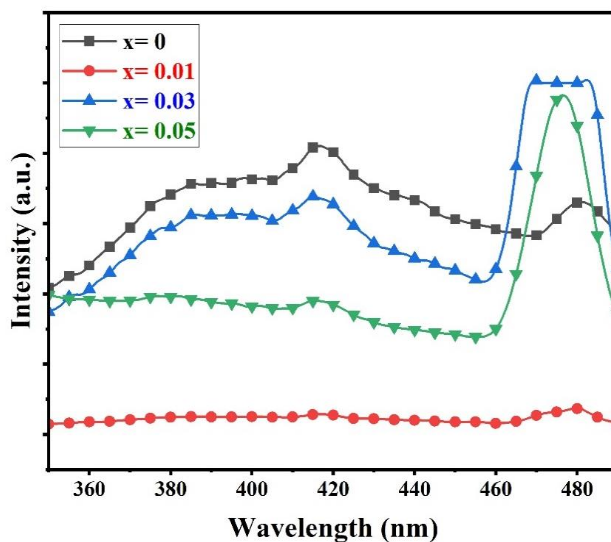
به منظور بررسی تاثیر ماده DC بر سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، نانوذرات $La_{1.97}(WO_4)_3$: $Dy_{0.03}$ بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه، به دو روش استفاده شد.

روش اول

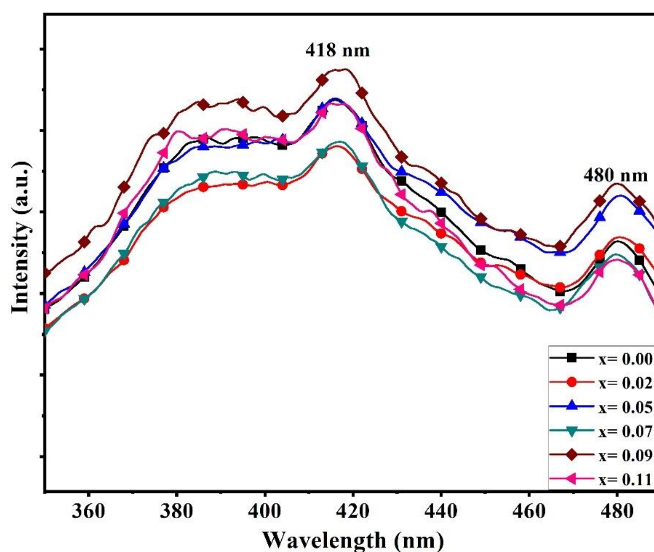
در این روش، نانوذرات به عنوان ناخالصی در محلول الکتروفورز با درصدهای مولی مختلف اضافه شد و در لایه‌های اولیه الکترود کار سلول قرار گرفت. برای ساخت این نوع سلول‌ها دو محلول درست می‌شود، یک محلول حاوی الکترولیت معمول TiO_2 و محلول دیگر هم شبیه به آن با این تفاوت که به میزان مولی مورد نظر (جدول ۱)، نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy جایگزین ذرات TiO_2 می‌شود و به نوعی یک ناخالصی به‌حساب می‌آید. دلیل استفاده درصدهای مولی کم از این ماده در لایه اولیه سلول خورشیدی رنگدانه‌ای که به روش الکتروفورز ساخته‌شده است، ضخامت کم این لایه و نزدیکی آن به سطح است که باعث می‌شود جذب نور فرابنفش در این لایه به‌خوبی انجام گیرد و موجب افزایش طول عمر سلول گردد. از طرف دیگر، پس از جذب نور فرابنفش آن را به نور مرئی تبدیل می-کنند. ماده DC احتمال فرار فوتون‌های تولیدشده از سطح

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

سلول را کاهش می‌دهد و این فوتون‌ها مجددا جذب رنگدانه شده و تعداد حامل‌های انرژی افزایش یافته و در نتیجه انتظار می‌رود بازده سلول افزایش نسبی داشته باشد.



شکل ۹ طیف نورتابی نانوذرات $La_{2-x}(WO_4)_3$: Dy_x با غلظت‌های مختلف آلاینده (بر حسب میلی مول).



شکل ۱۰ طیف نورتابی نانوذرات $La_{2-x}(WO_4)_3$: Gd_x با غلظت‌های مختلف Gd (بر حسب میلی مول).

جدول ۱ مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به همراه ماده *DC* درون سلول.

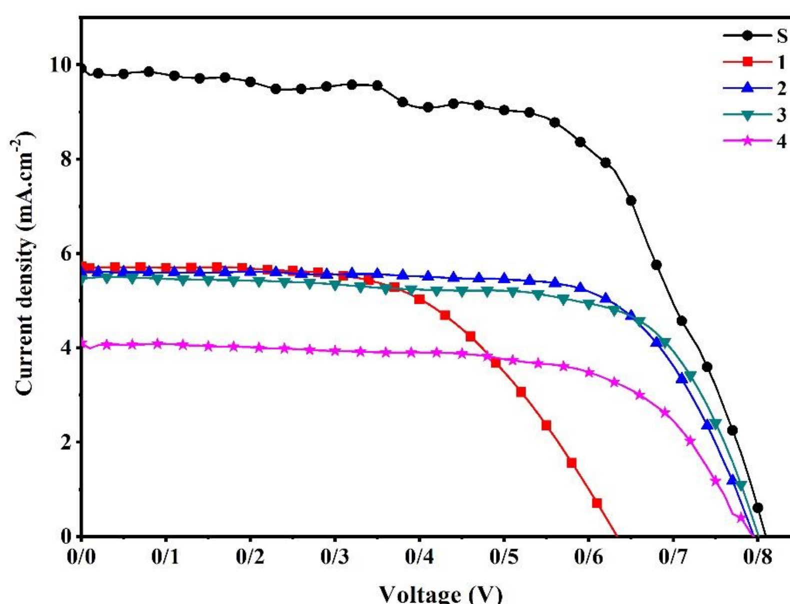
η (%)	FF	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm^2)	غلظت ماده DC (درصد مولی)	
۴٫۹۸	۰٫۶۳	۰٫۸	۹٫۹	----	نمونه استاندارد (S)
۲	۰٫۵۶	۰٫۶۴	۵٫۷	۰٫۰۱	نمونه ۱
۳٫۱۳	۰٫۷	۰٫۸	۵٫۶	۰٫۰۳	نمونه ۲
۳	۰٫۶۹	۰٫۸	۵٫۴	۰٫۰۵	نمونه ۳
۲٫۰۹	۰٫۶۴	۰٫۸	۴٫۱	۰٫۱	نمونه ۴

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه-ای به همراه ماده DC با غلظت‌های مختلف در مقایسه با سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استاندارد در شکل ۱۱ نشان داده شده است و نتایج رفتار فوتوولتایی در جدول ۱ خلاصه شده است. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استاندارد چگالی جریان مدار کوتاه (J_{sc}) ۹٫۹ $mA.cm^{-2}$، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) V ۰٫۸، فاکتور پرشدگی (FF) ۰٫۶۳ و بازده انرژی (η) ۴٫۹۸ درصد دارد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود استفاده از ماده DC در داخل سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای باعث کاهش کارائی فوتوولتایی می شود. علت این کاهش بازده را می‌توان جایگزینی بیش‌ازحد نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy به-جای ذرات TiO_2 دانست، زیرا جرم مولی نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy زیاد بوده و حتی با توجه به استفاده از درصدهای مولی کم از این ماده، بیش از حد جایگزین TiO_2 شده است که در نتیجه باعث کاهش جذب رنگدانه و افزایش احتمال بازترکیب حامل‌های بار شده است. بنابراین این روش نتیجه‌ی مطلوبی در جهت افزایش بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ارائه نمی‌دهد.

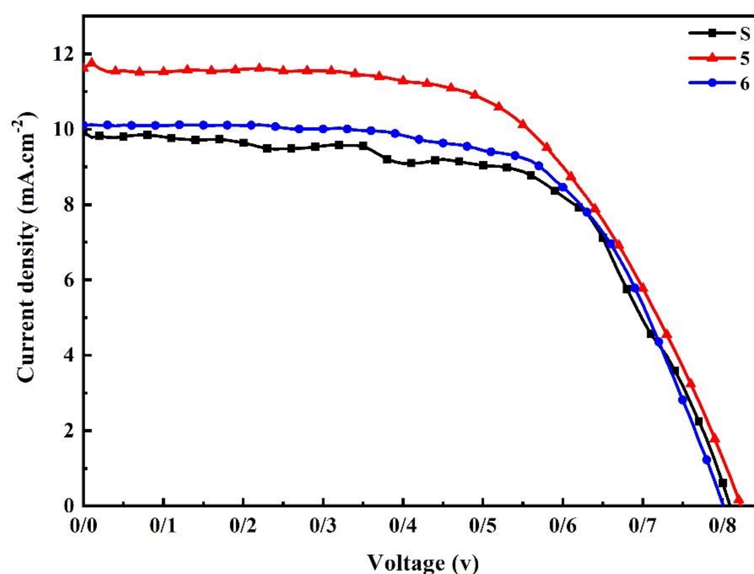
روش دوم

متداول‌ترین راه کاربرد ماده DC در سلول خورشیدی، استفاده از آن بر سطح خارجی الکترود کار سلول است، که در این صورت تمام شار فوتون‌های فرودی از خورشید ابتدا به این ماده تابیده می‌شوند و سپس وارد سلول می‌شوند، که این موجب افزایش کارایی خواهد شد. به این منظور، محلولی از نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy با غلظت‌های M ۰٫۱ و M ۰٫۳ در اتانول تهیه شد و فیلمی نازک و یکنواخت با روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی سطح خارجی سلول خورشیدی لایه‌نشانی شد. شکل ۱۲، منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه-ای به همراه ماده DC بر سطح خارجی سلول در مقایسه با سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استاندارد را نشان می‌دهد. نتایج رفتار فوتوولتایی در جدول ۲ خلاصه شده است. سلول-های خورشیدی رنگدانه‌ای به همراه ماده DC با غلظت M ۰٫۰۱ دارای چگالی جریان مدار کوتاه $mA.cm^{-2}$ ۱۱٫۶، ولتاژ مدار باز V ۰٫۸۲، فاکتور پرشدگی ۰٫۵۸ و بازده انرژی ۵٫۵۱ درصد است. همان طور که مشاهده می‌شود، حضور ماده DC بر روی سلول خورشیدی سبب افزایش بازده شده است. در این نمونه، چگالی جریان مدار کوتاه نسبت به نمونه استاندارد ۱۷ درصد افزایش یافته، که این به علت نور مرئی گسیل شده از ماده DC و جذب مجدد توسط رنگدانه است. این افزایش در چگای جریان ، سبب افزایش بازده به میزان ۱۰٫۶ درصد شده است.



شکل ۱۱ منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به همراه ماده DC درون سلول.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]



شکل ۱۲ منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به همراه ماده DC در خارج سلول.

جدول ۲ مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به همراه ماده DC در خارج سلول.

	غلظت ماده DC (مولار)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (v)	FF	η (%)
نمونه استاندارد (S)	-----	۹٫۹	۰٫۸	۰٫۶۳	**۴٫۹۸**
نمونه ۵	۰٫۰۱	۱۱٫۶	۰٫۸۲	۰٫۵۸	**۵٫۵۱**
نمونه ۶	۰٫۰۳	۱۰٫۱	۰٫۸	۰٫۶۴	**۵٫۱۷**

بنابراین، استفاده از ماده DC بر سطح خارجی سلول، نه تنها اجازه ورود نور فرابنفش را به داخل سلول نمی‌دهد و موجب افزایش طول عمر سلول خواهد شد، بلکه سبب افزایش بازده می‌شود.

برداشت

به طور خلاصه، نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ به صورت خالص و آلاییده با یون‌های لانتانید Dy و Gd با غلظت‌های مختلف، به روش گرمابی ساخته شده و در دماهای مختلف بازپخت شدند.در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری و نوری این نانوذرات بررسی شد. بررسی ریختار نمونه‌ها نشان داد که حضور یون‌های Dy سبب کوچکتر شدن اندازه و کلوخگی کمتر ذرات، در مقایسه با یون‌های Gd، می‌شود. نتایج طیف سنجی‌های UV-Vis و PL نشان داد که این نانوذرات می‌توانند به عنوان ماده مبدل بسامدهای پایین عمل کرده و نور فرابنفش را جذب و نور مرئی را گسیل کنند. نتایج PL نشان داد که یون‌های Dy و Gd سبب افزایش شدت طیف گسیلی می‌شوند. البته، یون‌های Dy، در مقایسه با Gd، سبب افزایش بیشتر گسیل در طول موج ۴۶۰-۵۰۰ نانومتر می‌شوند، که در گستره جذب رنگدانه سلول خورشیدی رنگدانه‌ای قرار دارد و می‌تواند جذب سلول خورشیدی رنگدانه‌ای را افزایش دهد. سرانجام، $La_2(WO_4)_3$: Dy به عنوان ماده مبدل بسامد درون داخل و روی سطح سلول خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شد. نتایج فوتوولتایی نشان داد که حضور لایه‌ای نازک از نانوذرات $La_2(WO_4)_3$: Dy بر روی سلول خورشیدی سبب افزایش ۱۷ درصدی چگالی جریان و ۱۰٫۶ درصدی بازده نسبت به نمونه استاندارد می‌شود.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی و امکانات آزمایشگاهی دانشگاه

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

کاشان برای انجام این پژوهش و همچنین از داوران محترم و مسئولین مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران جهت هرچه پربارتر شدن مقاله، کمال تشکر را دارند.

مراجع

[1] Shamoon A., Haleem A., Bahl S., Javaid S., Garg S.B., "*Role of energy technologies in response to climate change*", Materials Today: Proceedings, 62 (2022) 63-69.

[2] Singh S., "*Energy Crisis and Climate Change: Global Concerns and Their Solutions*", Energy : Crises, Challenges and Solutions, DOI (2021) 1-17.

[3] Kalair A., Abas N., Saleem M.S., Kalair A.R., Khan N., *"Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables"*, Energy Storage, 3 (2021) e135.

[4] Mukhopadhyay S., *"Solar energy and gasification of MSW: two promising green energy options, Green Energy Systems"*, Elsevier, 2023, pp. 93-125.

[5] Agrawal S., Soni R., *"Renewable energy: Sources, importance and prospects for sustainable future"*, Energy: Crises, Challenges and Solutions, DOI (2021) 131-150.

[6] Dixit R., *"Solar technologies and their implementations: A review, Materials Today: Proceedings"*, 28 (2020) 2137-2148.

[7] Mahalingam S., Manap A., Omar A., Low F.W., Afandi N., Chia C.H., Abd Rahim N., *"Functionalized graphene quantum dots for dye-sensitized solar cell: Key challenges, recent developments and future prospects"*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 144 (2021) 110999.

[8] Devadiga D., Selvakumar M., Shetty P., Santosh M., *"Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review"*, Journal of Power Sources, 493 (2021) 229698.

[9] Faraz S.M., Mazhar M., Shah W., Noor H., Awan Z.H., Sayyad M.H., *"Comparative study of impedance spectroscopy and photovoltaic properties of metallic and natural dye based dye sensitized solar cells"*, Physica B: Condensed Matter, 602 (2021) 412567.

[10] Mallikarjun A., Siva Kumar J., Sreekanth T., Sangeetha M., Mettu M.R., Espenti C.S., Jaipal Reddy M., *"Facile fabrication of NiO doped PVDF-co-HFP/Mg $(ClO_4)_2$ polymer composite membrane as a counter electrode in low-cost dye-sensitized solar cells"*, Polymer-Plastics Technology and Materials, 62 (2023) 145-161.

[11] Sen A., Putra M.H., Biswas A.K., Behera A.K., Groβ A., *"Insight on the choice of sensitizers/dyes for dye sensitized solar cells: A review"*, Dyes and Pigments, DOI (2023) 111087.

[12] Grobelny A., Shen Z., Eickemeyer F.T., Antariksa N.F., Zapotoczny S., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., *"A Molecularly Tailored Photosensitizer with an Efficiency of 13.2% for Dye-Sensitized Solar Cells"*, Advanced Materials, 35 (2023) 2207785.

[13] Mejica G.F.C., Unpaprom Y., Ramaraj R., *"Fabrication and performance evaluation of dye-sensitized solar cell integrated with natural dye from Strobilanthes cusia under different counter-electrode materials"*, Applied Nanoscience, 13 (2023) 1073-1083.

[14] Yadav V., Chaudhary S., Negi C.M.S., Gupta S.K., *"Textile dyes as photo-sensitizer in the dye sensitized solar cells"*, Optical Materials, 109 (2020) 110306.

[15] Oviedo A.M., Thi، H.T., Van Q.C., Nguyen H.H., *"Physicochemical properties of Fe-doped TiO_2 and the application in Dye-sensitized solar cells"*, Optical Materials, 137 (2023) 113587.

[16] Chen X., Huang Y., Chen Z., *"Potential evaluation of an annular thermoelectric cooler driven by a dye-sensitized solar cell"*, Solar Energy, 258 (2023) 351-360.

[17] de Haro J.C., Tatsi E., Fagiolari L., Bonomo M., Barolo C., Turri S., Bella F., Griffini G., *"Lignin-based polymer electrolyte membranes for sustainable aqueous dye-sensitized solar cells"*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9 (2021) 8550-8560.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

photothermal catalysis", Nanoscale, 15 (2023) 2455-2469.

[27] E. N., F. M., C. Z., *"Study of structural, optical, and sensory ethanol properties of tin oxide nanoparticles synthesized by microwave method"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 29 (2021) 677-688.

[28] Singh S., Diwakar A.K., Kashyap P., Verma A., *"Synthesis, Characterization & Luminescence Properties of Rare Earth Nano Phosphors Doped Eu &Gd"*, Journal of Optoelectronics Laser, 41 (2022) 238-242.

[29] Natarajan D., Z. Ye, L. Wang, L. Ge, J.L. Pathak, *"Rare earth smart nanomaterials for bone tissue engineering and implantology: Advances, challenges, and prospects"*, Bioengineering & Translational Medicine, 7 (2022 (e10262.

[30] Gao F., Wu G., Zhou H., Bao D., *"Strong upconversion luminescence properties of Yb^{3+} and Er^{3+} codoped Bi_4Ti3O_{12} ferroelectric thin films"*, Journal of Applied Physics, 106 (2009).

[31] Sundaresan P., Gnanaprakasam P., Chen S.-M., Mangalaraja R.V., Lei W., Hao Q., *"Simple sonochemical synthesis of lanthanum tungstate ($La_2(WO_4)_3$) nanoparticles as an enhanced electrocatalyst for the selective electrochemical determination of anti-scald-inhibitor diphenylamine"*, Ultrasonics Sonochemistry, 58 (2019) 104647.

[32] Mani S., Vediyappan V., Chen, S.-M. Madhu R., Pitchaimani V., Chang J.-Y., Liu S.-B., *"Hydrothermal synthesis of $NiWO_4$ crystals for high performance non-enzymatic glucose biosensors"*, Scientific reports, 6 (2016) 24128.

[33] Sobhani-Nasab A., Naderi H., Rahimi-Nasrabadi M., Ganjali M.R., *"Evaluation of supercapacitive behavior of samarium tungstate nanoparticles synthesized via sonochemical method"*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (2017) 8588-8595.

[34] Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G., *"Selective crystallization of four tungstates ($La_2W_3O_{12}$, $La_2W_2O_9$, $La_{14}W_8O_{45}$, and $La_6W_2O_{15}$) via hydrothermal reaction and comparative study of*

[18] Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S.A., Elsehrawy S.A., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S.G., *"Advanced research trends in dye-sensitized solar cells"*, Journal of Materials Chemistry A, 9 (2021) 10527-10545.

[19] Day J., Senthilarasu S., Mallick T.K., *"Improving spectral modification for applications in solar cells: A review"*, Renewable Energy, 132 (2019) 186-205.

[20] Strümpel C., McCann M., Beaucarne G., Arkhipov V., Slaoui A., Švrček V., Del Cañizo C., Tobias I., *"Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials"*, Solar energy materials and solar cells, 91 (2007) 238-249.

[21] Chen C., Zheng S., Song H., *"Photon management to reduce energy loss in perovskite solar cells"*, Chemical Society Reviews, 50 (2021) 7250-7329.

[22] Rajeswari R., Islavath N., Raghavender M., Giribabu L., *"Recent progress and emerging applications of rare earth doped phosphor materials for dye-sensitized and perovskite solar cells: a review"*, The Chemical Record, 20 (2020) 65-88.

[23] Teymourinia H., Salavati-Niasari M., Amiri O., Farangi M., *"Facile synthesis of graphene quantum dots from corn powder and their application as down conversion effect in quantum dot-dye-sensitized solar cell"*, Journal of Molecular Liquids, 251 (2018) 267-272.

[24] Shen L., Chen B., Pun E., Lin H., *"Sm-doped alkaline earth borate glasses as UV→ visible photon conversion layer for solar cells"*, Journal of Luminescence، 160 (2015) 138-144.

[25] Kim J., Lee J., Lee J.M., Facchetti A., Marks T.J., Park S.K., *"Recent Advances in Low-Dimensional Nanomaterials for Photodetectors"*, Small Methods, DOI (2023) 2300246.

[26] Qu J., Li S., Zhong B., Deng B., Shu Y., Cai Y., Hu J., Li C.M., *"Two-dimensional nanomaterials: synthesis and applications in*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

analysis of photoluminescence behavior", Journal of Luminescence, 254 (2023) 119510.)

[43] Karthikeyan D., Vijayakumar K., Suhasini P., Dhanusha A., Girisun T.S., *"Third-order nonlinear optical responses of Cr^{3+} ions on $La_2(WO_4)_3$ nanoparticles for optical limiting applications"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 436 (2023) 114377.

[44] Kuriakose S., Hitha H., Jose A., John M., Varghese T., *"Studies on the effect of Tb doping on the structural and optical properties of $La_2(WO_4)_3$ nanoparticles"*, Materials Today: Proceedings, DOI(2023).

[45] Zahedifar M., Chamanzadeh Z., Madani M., Moradi M., Sharifpour N., *"Synthesis and characterization of $GdVO_4$: Dy^{3+} nanosheets as down converter: application in dye-sensitized solar cells"*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (2016) 4447-4456.

[46] Zahedifar M., Chamanzadeh Z., Mashkani S.H., *"Synthesis of $LaVO_4$: Dy^{3+} luminescent nanostructure and optimization of its performance as down-converter in dye-sensitized solar cells"*, Journal of luminescence, 135 (2013) 66-73.

[47] Motevalizadeh L., Sepahvand F., *"Investigation of the effect of annealing temperature on lattice micro strains of SnO_2 nano particles prepared by sol-gel method, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy"*, 24 (2016) 493-502.

[48] Grobelna B., Szabelski M., Kledzik K., Kłonkowski A.M., *"Luminescent properties of Sm (III) ions in $Ln_2(WO_4)_3$ entrapped in silica xerogel"*, Journal of non-crystalline solids, 353 (2007) 2861-2866.

[49] George T., Joseph S., Sunny A.T., Mathew S., *"Fascinating morphologies of lead tungstate nanostructures by chimie douce approach"*, Journal of Nanoparticle Research, 10 (2008) 567-575.

[50] Ronda C., *"Phosphors for lamps and displays: an applicational view"*, Journal of Alloys and Compounds, 225 (1995) 534-538.

Eu^{3+} luminescence", Inorganic Chemistry, 57 (2018) 6632-6640.

[35] Demiaï A., Derbal M., Guerbous L., Rekik B., *"Structure, optical and photoluminescence properties of $LiGd_{1-x}Er_x(WO_4)_2$ green luminescence phosphor"*, Optical Materials, 65 (2017) 137-141.

[36] Kaczmarek A.M., Van Deun R., *"Rare earth tungstate and molybdate compounds–from 0D to 3D architectures"*, Chemical Society Reviews, 42 (2013) 8835-8848.

[37] Huang S., Zhang X., Wang L., Bai L., Xu J., Li C., Yang P., *"Controllable synthesis and tunable luminescence properties of $Y_2(WO_4)_3$: Ln^{3+}(Ln =Eu, Yb/Er, Yb/Tm and Yb/Ho) 3D hierarchical architectures"*, Dalton transactions, 41 (2012) 5634-5642.

[38] Schustereit T., Schleid T., Hartenbach I., *"Syntheses and crystal structures of the rare-earth metal (III) bromide ortho-oxidotungstates (VI) with the formula REBr $[WO_4]$(RE= Y, Gd–Yb)"*, Solid State Sciences, 48 (2015) 218-224.

[39] Burcham L.J., Wachs I.E., *"Vibrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO_4) units in $Ce_2(WO_4)_3$ and $La_2(WO_4)_3$"*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 54 (1998) 1355-1368.

[40] Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.M., Aghazadeh M., Ganjali M.R., Karimi M.S., Norouzi P., *"Synthesis of nano-structured lanthanum tungstates photocatalysts"*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (2017) 7600-7608.

[41] Kuriakose S., Hitha H., Jose A., John M., Varghese T., *"Structural and optical characterization of lanthanum tungstate nanoparticles synthesized by chemical precipitation route and their photocatalytic activity"*, Optical Materials, 99 (2020) 109571.

[42] Baby B., Thomas S., Krishnapriya T., Jose J., Biju P., Joseph C., *"Optimized microwave assisted synthesis of $La_2(WO_4)_3$: Tb^{3+} phosphors and*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.3.593]

[51] Ghaleghafi E., *"Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of* MoO_3 *thin films"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27 (2019) 475-486.

[52] Gupta S.K., Sudarshan K., Ghosh P., Sanyal K., Srivastava A., Arya A., Pujari P., Kadam R., *"Luminescence of undoped and* Eu^{3+} *doped nanocrystalline* $SrWO_4$ *scheelite: time resolved fluorescence complimented by DFT and positron annihilation spectroscopic studies"*, RSC advances, 6 (2016) 3792-3805.

[53] Ding B., Han C., Zheng L., Zhang J., Wang R., Tang Z., *"Tuning oxygen vacancy photoluminescence in monoclinic* Y_2WO_6 *by selectively occupying yttrium sites using lanthanum"*, Scientific Reports, 5 (2015) 9443.